

PACS numbers: 61.46. – w, 62.25. – g

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ В НИКЕЛЬ-ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЯХ ПОСЛЕ ДУПЛЕКСНОЙ ОБРАБОТКИ

Д.Л. Алонцева¹, А.Д. Погребняк^{2,3}, Н.В. Прохоренкова¹, М.В. Каверин³

¹ Восточно-Казахстанский государственный технический университет,
ул. Протазанова 69, 070004 Усть-Каменогорск, Казахстан

² Сумской институт модификации поверхности,
п/я 163, 40030, Сумы, Украина
E-mail: alexp@i.ua

³ Сумской государственный университет,
ул. Римского-Корсакого 2, 40007 Сумы, Украина

Представлены и проанализированы новые результаты исследования структурно-фазового состояния и механических свойств покрытий из промышленных композитных порошков на основе Ni-Cr. Покрытия нанесены методом плазменной детонации на подложку из нержавеющей стали, потом подвергнуты электронному облучению или оплавлению плазменной струей. Основным методами исследования выбраны: ПЭМ металлография, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный спектральный анализ, рентгеноструктурный фазовый анализ, определение микротвердости и коррозионной стойкости. Экспериментально установлено, что покрытие ПГ-19Н-01 до облучения состоит из нанокристаллической γ -фазы на основе Ni и микрокристаллической фазы CrNi₃. В нанокристаллической фазе обнаружены участки из нанозерен с различной кристаллографической ориентацией решетки. Определены размеры нанозерен и микрокристаллитов, тип и параметры их решеток. Обнаружено, что нанесение порошковых покрытий ПГ-10Н-01, ПГ-19Н-01 и ПГАН-33 плазменно-детонационным методом с последующим оплавлением поверхности приводит к формированию многофазных плотных покрытий с интерметаллидными упрочняющими соединениями, оксидами и карбидами. Облученные покрытия обладают высокой микротвердостью, порядка 5 ГПа, и стойкостью к коррозии в морской воде.

Ключевые слова: ПЛАЗМЕННАЯ СТРУЯ, НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ γ -ФАЗА, НАНОЗЕРНА, СВОЙСТВА И СТРУКТУРА Ni-Cr.

(Получено 30.05.2010, в отредактированной форме – 06.09.2010)

1. ВВЕДЕНИЕ

Технологии нанесения покрытий и модификации поверхности воздействием высокоскоростных плазменных струй достаточно широко применяются в промышленности настоящее время. Эти технологии позволяют получать особые структурно-фазовые состояния в обработанных материалах и управлять некоторыми свойствами твердых тел. В частности, на Международной выставке нанотехнологий «Nano-Tech'09» (февраль 2009 г., Токио, Япония) были широко представлены оборудование и методики технологии плазменной обработки поверхности.

Ряд работ, посвященных исследованию покрытий, нанесенных плазменными методами [1-5], определяет структуру данных покрытий в некоторых случаях как нанокompозитную, состоящую из двух отдельных фаз с нанокристаллической или с аморфной структурами. В работах [1-4] рассматриваются уникальные физические свойства нанокompозитных покрытий, исследуется зависимость между их структурой и механическими свойствами.

Хорошо известно [6], что высокоэнергетическое воздействие на вещество может обеспечить его аморфизацию. Особенностью плазменно-детонационного метода нанесения порошковых покрытий является формирование достаточно толстых покрытий (толщина $100 \div 200$ мкм) в отличие от методов PVD, CVD и PED, при которых формируются тонкие пленки на подложке. Одной из основных проблем покрытий, нанесенных плазменной струей является их рыхлость (пористость), недостаточная однородность за счет плохого спекания частиц порошка, плохая адгезия к подложке. Следствием этих недостатков является недостаточно хорошая коррозионная и износостойкость данных покрытий. В работе [7], посвященной определению коррозионной стойкости металлических и металлокерамических покрытий на стали AISI 304L, нанесенных методом плазменного напыления, описаны покрытия толщиной от 150 до 500 мкм и отмечено, что основной причиной пониженной коррозионной стойкости является повышенная пористость покрытия.

Для устранения недостатков используют облучение покрытий электронным пучком в вакууме или повторный проход плазменной струи без порошка покрытия по поверхности покрытий в воздушной среде. В обоих случаях достигается плавление обрабатываемого материала на толщину покрытия, а в большинстве случаев и оплавление подложки на 1-2, а иногда и 3 глубины покрытия. После таких комбинированных обработок покрытия делаются гладкими. Как отмечается в работе [8], можно достичь зеркального блеска покрытия с поликристаллической структурой из зерен с размерами от 0,1 мкм до 1,0 мкм в зависимости от выбранного режима электронного облучения: плотности тока на образце, энергии пучка, числа импульсов. Соответственно, увеличивается износостойкость покрытия. Покрытие сплавляется с подложкой, частицы покрытия сплавляются друг с другом, покрытие становится структурно однородным, без пор. Соответственно улучшается стойкость к коррозии.

Практический опыт использования комбинированных технологий нанесения порошковых покрытий методом плазменной детонации с последующей модификацией электронным облучением или плазмой, позволяет утверждать, что механические свойства таких покрытий из металлов и сплавов (микро и нанотвердость, износостойкость, коррозионная стойкость) очень хорошие [9-12].

Покрытия на основе Ni, нанесенные методом плазменной детонации не являются сверхтвердыми, но их величина их микротвердости не менее 4 ГПа [11, 12], что позволяет предполагать в них формирование наноструктур. К тому же известно, что сверхтвердые покрытия, нанесенные методом PVD и CVD, могут терять свои свойства в течение нескольких часов после формирования покрытия. Покрытия, нанесенные методом плазменной детонации таким недостатком не обладают, а условия их нанесения: температура плазменной струи порядка нескольких тысяч °С, высокие скорости частиц металлического покрытия (от 600 до 1000 м/с [9]) в плазменной струе, малое время воздействия струи (около 3 мс) таковы, что предположения о формировании в них аморфных областей или

наноструктур вполне оправданы. Известно, что особенно эффективно аморфные или наноструктурированные состояния достигаются при высоких скоростях нагрева, давления и при малом времени воздействия высоких температур [6]. В работах [8, 13], посвященных исследованию структуры и свойств покрытий, нанесенных плазменной струей, после электронного облучения, отмечается формирование в них наноструктур.

Однако при использовании комбинированных обработок остается проблемным ряд вопросов. Во-первых, чтобы получить покрытия с заданными свойствами, надо ясно представлять себе структурно-фазовое состояние покрытия не только после облучения, но и до него. Данных ПЭМ о структурно-фазовом состоянии покрытий, нанесенных методом плазменной детонации, опубликовано мало. Во-вторых, из-за относительно большой толщины таких покрытий нельзя отождествлять их свойства и структуру с аналогичными для покрытий, близких по химическому составу, но полученными другими методами. В-третьих, надо обосновать выбор режимов комбинированной обработки: энергию и плотность тока пучка, длительность облучения и т.д. Обоснование можно провести в рамках определенной модели, учитывающей строение покрытия до облучения. Знание этих параметров позволит сберечь энергию и автоматизировать обработку покрытий облучением.

В настоящем обзоре представлены и проанализированы как новые экспериментальные результаты, так и исследования свойств и структурно-фазового состояния покрытий из промышленных композитных порошков ПГ-10Н-01, ПГ-19Н-01 и ПГАН-33 (Russia Industrial Standard), нанесенных плазменной струей на подложку из стали 3.

Цель работы: экспериментально установить структурно-фазовое состояние покрытий на основе Ni после нанесения плазменно-детонационным методом на подложку из нержавеющей стали и после электронного облучения, проверить предположения о формировании наноструктур в данных покрытиях. На основе анализа экспериментальных данных предложить модель строения покрытий до облучения, чтобы в дальнейшем обосновать выбор режимов облучения. Дать рекомендации по использованию данных покрытий на основе исследования их микротвердости и стойкости к коррозии в морской воде.

2. ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В плазменно-детонационной установке «Импульс-6» на подложке из нержавеющей стали 3 (Fe – основа, C – 0,25 %, Mn – 0,8 %, Si – 0,37 %, P < 0,045 %) формировались защитные покрытия толщиной от 80 до 300 мкм из порошковых сплавов. Для нанесения покрытий использовали порошки на основе Ni-Cr: ПГАН-33 (Ni – основа; Cr – 2 ÷ 24 %; Mo – 4 %; В – 2 %; Si – 2 %; W – 1 %); ПГ-10Н-01 (Ni – основа; Cr – 14 ÷ 20 %; В – 3,5 %; Si – 4,3 %; Fe – 7 %; C – 0,8 %) и ПГ-19Н-01 (Ni – основа; Cr – 8 ÷ 14 %; В – 2,3 %; Si – 1,2 ÷ 3,2%; Fe – 5 %; C – 0,5 %). Для напыления применялся порошок с размером фракций от 56 до 260 мкм. В качестве материала подложки использовались стальные образцы размером 20 × 30 × 2 мм³, поверхность которых предварительно подвергалась пескоструйной обработке.

Порошковые покрытия осаждались в воздушной среде при следующих режимах импульсно-плазменного напыления: расстояние от образца до среза сопла плазматрона 60 мм, скорость перемещения образца 360 мм/мин,

частота следования импульсов свыше 4 Гц, расход порошка 21,6 г/мин, емкость конденсаторной батареи 800 мкФ. Длительность импульса 0,6 мс. В качестве горючих и плазмообразующих газов использовали пропан, кислород и воздух. Материалом эродирующего электрода плазмотрона был выбран Мо.

Облучение образцов со стороны покрытий проводили в вакууме сильно-точным электронным пучком на источнике «У-212» с ускоряющим напряжением 30 кВ в непрерывном режиме. Нанесение покрытий проведено в СИМП (г. Сумы, Украина), а их оплавление электронным пучком произведено в Институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины (г. Киев, Украина).

Обработка плазменной струей в режиме оплавления исследования структуры поверхности и морфологии проводили методами сканирующей электронной микроскопии на JSM-6390LV («JEOL», Япония) с приставкой энергодисперсионного анализа INCA ENERGY («Oxford Instruments», Великобритания). Для определения элементного состава покрытия и подложки применяли рентгенофлуоресцентный спектральный анализ с использованием рентгеновского спектрометра JSX-3100RP («JEOL», Япония). Изменение химического состава покрытий по глубине исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на JPS-9010MC («JEOL», Япония), покрытие травили в вакууме ионами Ar на глубину 12 нм. Для изучения структурно-фазового состава покрытий применяли рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO («PANalytical», Нидерланды). Топографию поверхности исследовали на атомно-силовом микроскопе JSPM-5200 («JEOL», Япония).

Металлографическое исследование подложки проводили на инвертированном фотомикроскопе отраженного света Neophot-21 («Carl Zeiss», Германия). Для выявления границ зерен было использовано электрохимическое травление в электролите состава 270 мл ледяной уксусной кислоты (12 %) и 30 мл хлорной кислоты (10 %) при напряжении 15 В (время травления 1 секунда).

Испытания на микротвердость проводили на приборе ПМТ-3 (ЛОМО, Россия) при нагрузках на индентор 2; 5; 10 Н. Для проведения коррозионных испытаний использовали потенциостатический метод, оценивая скорость коррозии в морской воде. Эксперимент по снятию поля ризационных кривых выполнялся с использованием потенциостата ПИ-50.1.1. Площадь образцов была выбрана равной площади вспомогательного электрода – 1 см². При проведении испытания была использована трех-электродная электролитическая ячейка емкостью 120 мл. Для имитации морской воды в ячейку наливали раствор NaCl 0,5Н (3 %). Контроль потенциостатирования осуществлялся при помощи хлорсеребряного электрода сравнения.

Для более детального анализа покрытия ПГ-19Н-01, нанесенного плазменно-детонационным методом, его механически срезали с поверхности подложки и исследовали структуру и состав с двух сторон (со стороны поверхности и со стороны подложки). Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на JEM-2100 («JEOL», Япония). Отделенное от поверхности покрытие с трудом режется из-за высокой твердости. Этим были обусловлены трудности приготовления фольг для ПЭМ. Исследовали фольги из покрытия, предварительно механически утоненные и протравленные аргонными пучками в вакууме до образования сквозного отверстия на установке PIPS («Gatan», Япония) с энергией пучка 5 кэВ. Так как толщина покрытия велика, то чтобы

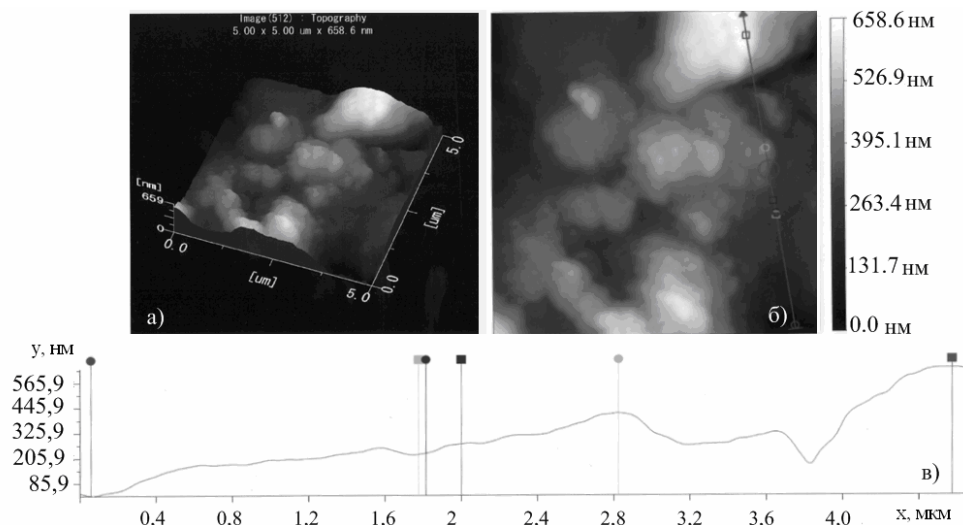


Рис. 1 – Топография поверхности покрытия ПГ-19Н-01, нанесенного плазменно-детонационным методом (до его оплавления электронным пучком)

исследовать структуры, формирующиеся в разных слоях покрытия, применяли следующую методику травления: часть фольг протравливали в течение 12 часов до образования сквозного отверстия со стороны поверхности, часть – с противоположной стороны, ранее прилегавшей к подложке. Часть фольг переворачивали через 6 часов травления, и последующее время травлению подвергалась другая сторона, чтобы отверстие получилось в середине толщины фольги.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Топографический анализ поверхности покрытия ПГ-19Н-01 до его оплавления электронным пучком приведен на рис. 1. Проведенные измерения высоты шероховатостей показывают, что высота отдельных пиков составляет 656 мкм от подложки, в то время, как других 86 мкм, при средней толщине покрытия 150 мкм. Анализ микротвердости покрытий затруднен из-за их сильной шероховатости.

Для профилирования вариаций химического состава покрытия ПГ-19Н-01 по глубине проведен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии микроанализ поверхности покрытия до и после его травления ионами аргона на глубину 12 нм. После ультразвуковой очистки в растворе этанола были определены такие элементы, как С, О, Cr и Ni, а так же установлено наличие оксидов Cr_2O_3 и Al_2O_3 (рис. 2).

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что на глубине 12 нм от поверхности содержание С уменьшается с 69,41 ат.% до 15,54 ат.%, О с 23,48 ат.% до 15,54 %. По глубине, напротив, возрастает содержание Cr с 1,26 ат.% до 7,27 ат.%, Fe с 0,07 ат.% до 1,47 ат.%, Ni с 1,24 ат.% до 53,25 ат.% и Al с 2,33 ат.% до 7,32 ат.% (рис. 3).

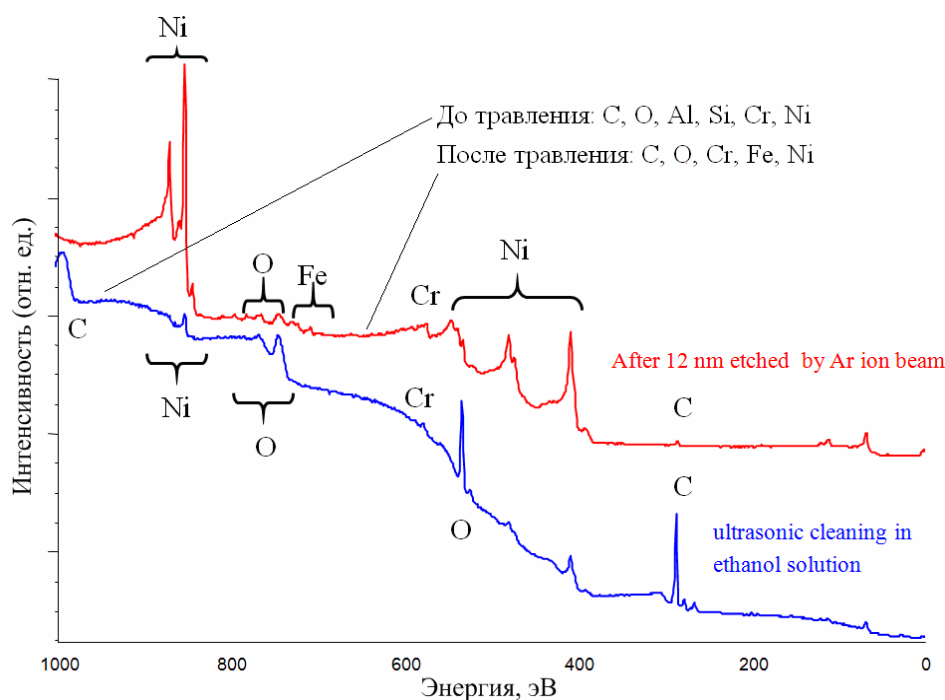


Рис. 2 – Результаты качественного микроанализа покрытия ПГ-19Н-01

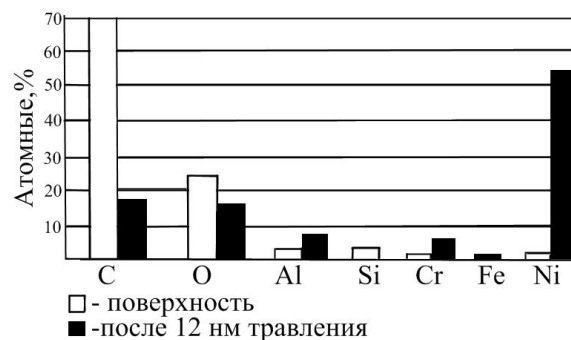


Рис. 3 – Результаты количественного анализ состава покрытия ПГ-19Н-01 (□ – поверхность, ■ – на глубине 12 нм от поверхности, после аргонного травления)

Тем не менее слои, обогащенные хромом, видимо, располагаются достаточно близко к поверхности, так как рентгеноструктурный анализ обратной стороны покрытия ПГ-19Н-01 устанавливает существование только γ -фазы никеля с ГЦК решеткой и α -фазы железа с ОЦК решеткой в слое, где покрытие толщиной 150 мкм примыкает к стальной подложке (таблица 1).

После оплавления электронным пучком все покрытия становятся многофазными (таблица 1). В покрытиях ПГ-19Н-01 и ПГ-10Н-01 формируются оксиды хрома, интерметаллидные соединения (CrNi_3 и Fe_7Ni_3) и соединение Cr-Ni-Fe-C (таблица 1). В покрытии ПГАН-33 формируются мелкодисперсные фазы карбида молибдена Mo_2C и оксида железа $\text{Fe}_{0,9646}\text{O}$.

Таблица 1 – Экспериментальные результаты рентгеноструктурного фазового анализа состава покрытий ПГ-19Н-01, ПГАН 33 и ПГ-10Н-01

Покрытие	Фазовый состав, тип и параметры решетки (Å) фаз покрытия до электронного облучения	Фазовый состав, тип и параметры решетки (Å) фаз покрытия после электронного облучения
ПГ-19Н-01 (поверхность)	FeNi ₃ примитивная кубическая, $a = 3,5450$ Cr ₂ Ni ₃ , ГЦК, $a = 3,5400$ FeS, орторомбическая, $a = 5,7000$, $b = 3,3510$, $c = 5,7570$	CrO ₂ , тетрагональная, $a = 4,4210$, $b = 4,4210$, $c = 2,9160$ CrNi ₃ , ГЦК, $a = 3,5520$ Cr ₃ Si, ОЦК, $a = 4,5640$ Fe ₇ Ni ₃ ОЦК, $a = 2,8610$
ПГ-19Н-01 толщиной 150 мкм (со стороны подложки)	Ni, ГЦК, $a = 3,5250$ Fe, ОЦК, $a = 2,8662$	Анализ не проводился
ПГ-10Н-01 (поверхность)	Ni, ГЦК, $a = 3,5260$ Fe, ОЦК, $a = 2,8707$	Cr-Ni-Fe-C ГЦК, $a = 3,60$ Fe, ОЦК, $a = 2,8860$ Fe-Cr ₂ O ₃ , ГЦК, $a = 8,344$
ПГАН-33 (поверхность)	Ni, ГЦК, $a = 3,5350$ Fe, ОЦК, $a = 2,8670$	Ni, ГЦК, $a = 3,5350$ Fe, ОЦК, $a = 2,8664$ Mo ₂ C, гексагональная, $a = 3,0029$, $b = 3,0029$, $c = 4,7290$ Fe _{0.9646} O, ГЦК, $a = 4,3007$

На рентгеновской дифрактограмме оплавленного электронным пучком покрытия ПГАН-33 наблюдается множество малоинтенсивных, трудно идентифицируемых пиков (рис. 4). Некоторый подъем фона в области малых углов и незначительное размытие пика в области углов 2θ от 40° до 50° свидетельствует о возможности образования в веществе областей с кристаллографически разориентированными нанозернами или об аморфизации части вещества (рис. 4а). После облучения такая структура также возможна, судя по виду дифрактограммы (рис. 4б). Наблюдается уширение всех пиков, характерное при переходе части вещества в нанофазу или в аморфное состояние.

Вид поверхности покрытий после оплавления существенно отличается, шероховатости оплавляются (рис. 5а). На рисунке 5 б видна граница покрытия и отпечатки индентора микротвердомера. Видно, что площадь отпечатков меньше на покрытии, его микротвердость выше, чем у стальной подложки.

Измерение микротвердости обработанных электронным пучком покрытий, проведенное на поперечных шлифах, дало следующие результаты: для покрытия ПГ-19Н-01 установлено, что уже на глубине 55 мкм от поверхности покрытия микротвердость убывает в 2 раза. Значения микротвердости H_μ покрытия на поверхности достигают значений 5,50 ГПа (при дисперсии H_μ 0,16 ГПа). С увеличением толщины покрытия среднее значение микротвердости уменьшается. Достаточно высокие значения дисперсии микротвердости обусловлены многофазностью покрытия.

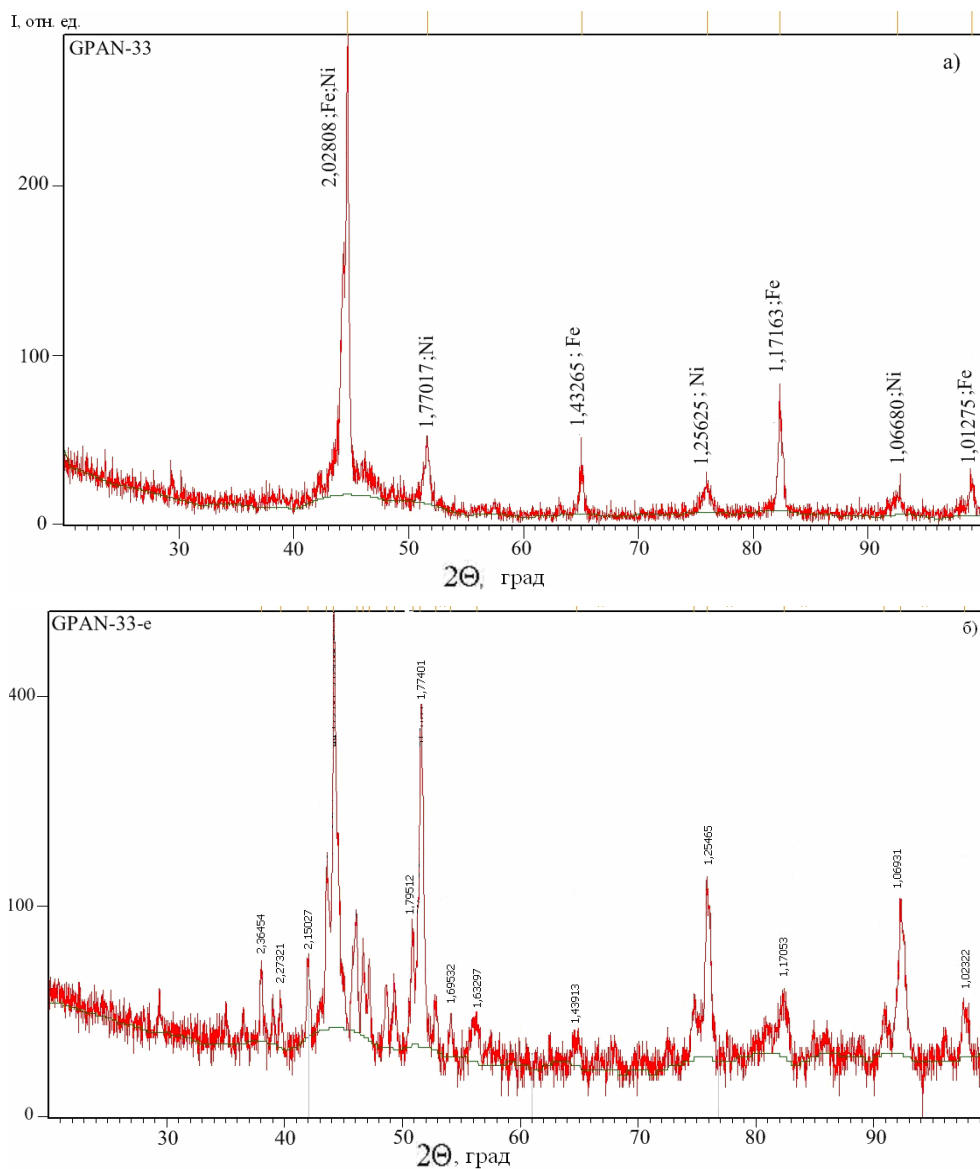


Рис. 4 - Рентгеновские дифрактограммы покрытия ПГАН-33 после нанесения плазменно-детонационным методом (а) и после модификации электронным облучением (б)

Как видно из результатов рентгеноструктурного анализа (таблица 1), в покрытии имеются разные фазы, поэтому значения микротвердости зависят от содержания этих фаз в локальных участках. Результаты анализа микротвердости по глубине для покрытий ПГ-10Н-01 и ПГАН-33 аналогичны результатам для покрытия ПГ-19-Н. Средний размер зерна покрытия после оплавления электронным пучком составляет величину порядка 1 мкм (рис. 7).

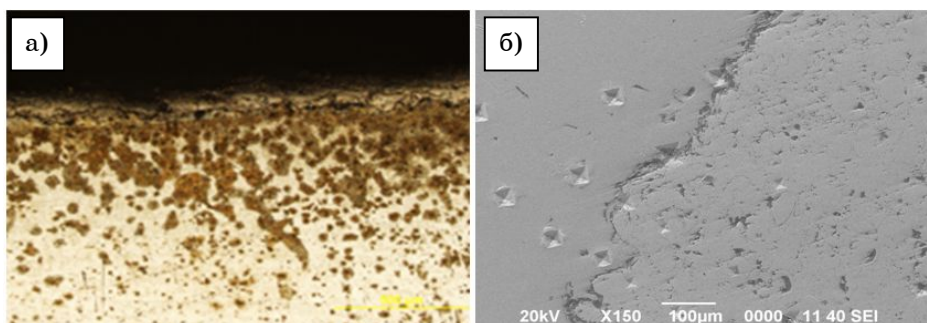


Рис. 5 – Вид покрытия ПГ-19Н-01 на границе с подложкой после оплавления электронным пучком: оптическая микроскопия (а); поперечное сечение, SEM-изображение во вторичных электронах (б)

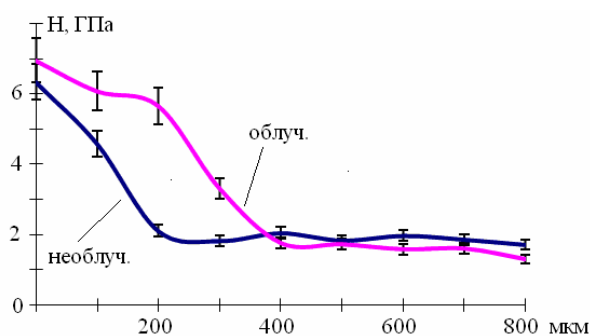


Рис. 6 – Зависимость микротвердости покрытия ПГ-19Н-01 от расстояния до поверхности

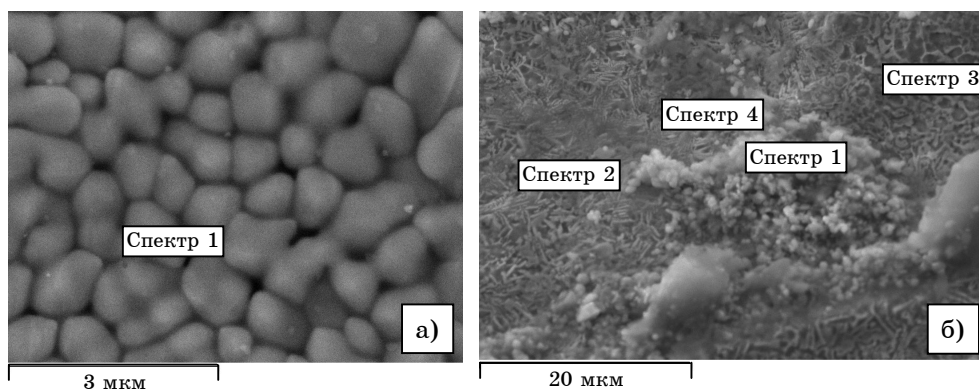


Рис. 7 - SEM-изображения во вторичных электронах поверхности покрытий после электронного облучения: ПГАН-33 (а); ПГ-10Н-01 (б)

По данным рентгеновского флуоресцентного анализа обнаружено появление в никелевой матрице покрытий железа из подложки. Увеличение весовой доли железа в покрытиях после электронного облучения характерно для всех трех типов покрытий, что подтверждается

и данными EDS (рис. 8б). Характерным является появление железа в материале покрытия до его оплавления электронным пучком (рис. 11 и таблицы 1, 2) и после (таблица 1).

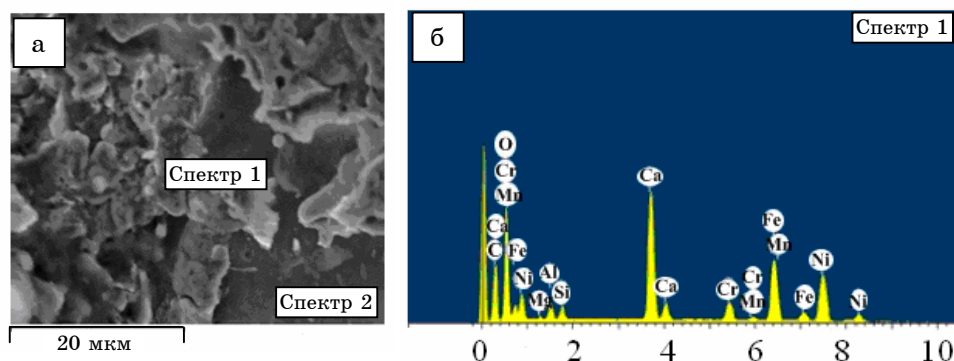


Рис. 8 - Структура и элементный состав покрытия из ПГ-10Н-01: изображение поверхности во вторичных электронах (а) и элементный состав (б)

Таблица 2 – Результаты элементного анализа (вес. %) плазмотонационного покрытия ПГ-10

Спектр	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni
1	36,57	0,30	1,59	1,38	14,80	4,00	0,32	18,78	22,25
2	0,82		0,40	0,37		9,03	0,42	4,10	84,86
max	36,57	0,30	1,59	1,38	14,80	9,03	0,42	18,78	84,86
min	0,82	0,30	0,40	0,37	14,80	4,00	0,32	4,10	22,25

Железо в покрытиях, нанесенных методом плазменной детонации, до электронного облучения имеет ОЦК решетку, параметр решетки увеличен по сравнению с параметром Fe в подложке ($a_{sub} = 2,864 \text{ \AA}$), особенно для покрытия ПГ-10Н-01 ($a = 2,8707 \text{ \AA}$, таблица 1). В покрытии ПГ-19Н-01 α -фаза Fe образуется только в некоторой глубине покрытия (таблица 1). После электронного облучения в покрытии ПГ-19Н-01 формируется фаза Fe_7Ni_3 с ОЦК решеткой с параметром $a = 2,8610 \text{ \AA}$ (таблица 1), а интенсивность пиков Fe на рентгеновской дифрактограмме резко снижается (рис. 4б), а в покрытиях ПГ-10Н-01 и ПГАН-33 по-прежнему наблюдается α -фаза Fe, но отмечаем изменения параметра решетки α -фазы Fe по сравнению с материалом до облучения (таблица 1).

Предполагавшееся ранее [9, 10] образование легирующих соединений с материалом эродирующего электрона в данном случае не подтверждается. Оксиды Mo образуются только в ПГАН-33 после облучения, но Mo входит в состав порошка этого покрытия (4 вес. %). Наблюдается закономерное увеличение адгезии покрытия к подложке и коррозионной стойкости облученных образцов. Потенциалы коррозии в морской воде подложки (сталь 3) и покрытия ПГ-19Н-01 достаточно высокие: $\varphi_{корр} = -0,38 \text{ В}$ у подложки и $\varphi_{корр} = -0,49 \text{ В}$ у покрытия, а скорость коррозии существенно выше у подложки: $i_{корр}(\text{подложка}) = 3,7 \text{ мм/ч}$, $i_{корр}(\text{покрытие}) = 2,2 \text{ мм/ч}$. Скорость коррозии у данного покрытия до облучения не измеряли.

Покрытие до облучения проявляло склонность к коррозии при травлении в хлоруксусном электролите (изменение окраски, разрушение).

Методами электронной дифракционной микроскопии тонких фольг установлено, что покрытие ПГ-19Н-01, нанесенное плазменно-детонационным методом на подложку из стали 3 представляет собой матрицу, сформированную из нанозерен различной ориентации с отдельными кристаллическими частицами (рис. 9а). Упорядочения в распределении кристаллических элементов не отмечается, их линейные размеры различны – от 50 нм до 500 нм, частицы равноосны. Поверхность частиц неоднородна (рис. 9б) Микроэлектронограмма от микрокристаллитов нанокристаллической матрицы (рис. 11).

Расшифровали электронограмму матрицы в покрытии ПГ-19Н-01. По данным рентгеноструктурного анализа материал содержит фазу на основе Ni, имеющую ГЦК решетку с параметром матрицы $a = 3,5250 \text{ \AA}$ (таблица 1). По расчету электронограммы (рис. 10б) этот параметр составляет $3,5303 \text{ \AA}$. Расчетный параметр ГЦК-решетки микрокристаллита в покрытии составил $a = 3,5235 \text{ \AA}$, что тоже близко к данным рентгеноструктурного анализа (CrNi_3 -фаза, ГЦК решетка с параметром $a = 3,5520 \text{ \AA}$). Объемная доля микрокристаллитов в материале покрытия, определенная по ПЭМ -изображениям, составляет величину порядка 15%.

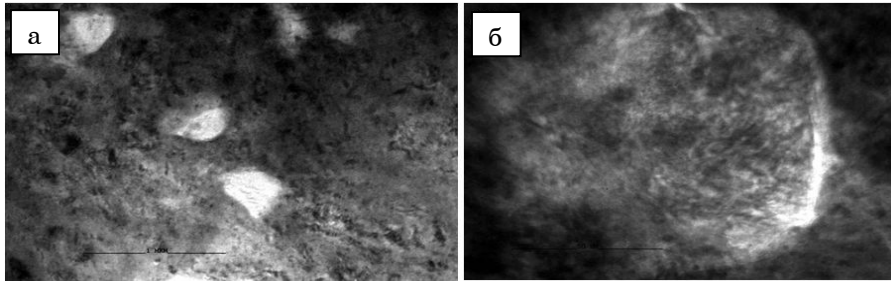


Рис. 9 - Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры порошкового покрытия ПГ-19Н-01, нанесенного плазменной струей на стальную подложку: общий вид микроструктуры (а) и изображение кристаллической частицы (б)

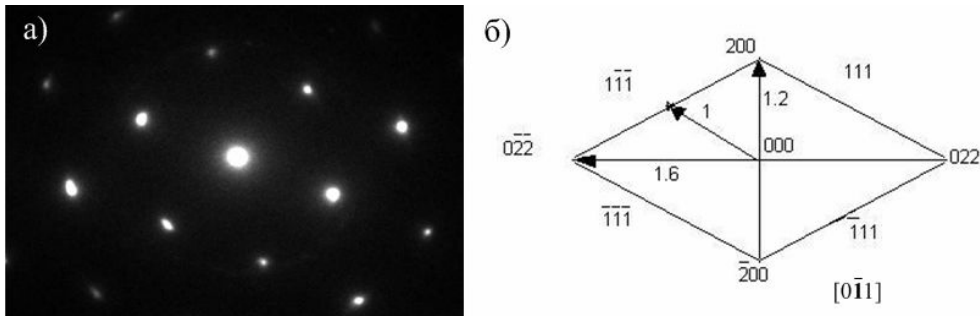


Рис. 10 – Электронограмма от кристаллической частицы (а) и схема ее расшифровки (б)

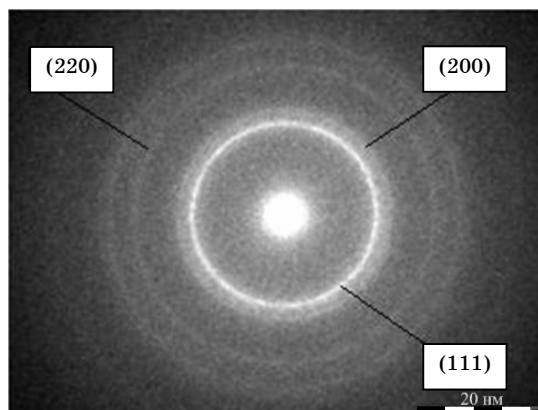


Рис. 11 - Электронограмма от матрицы покрытия ПГ-19Н-01 с указанием индексов соответствующих кристаллографических плоскостей

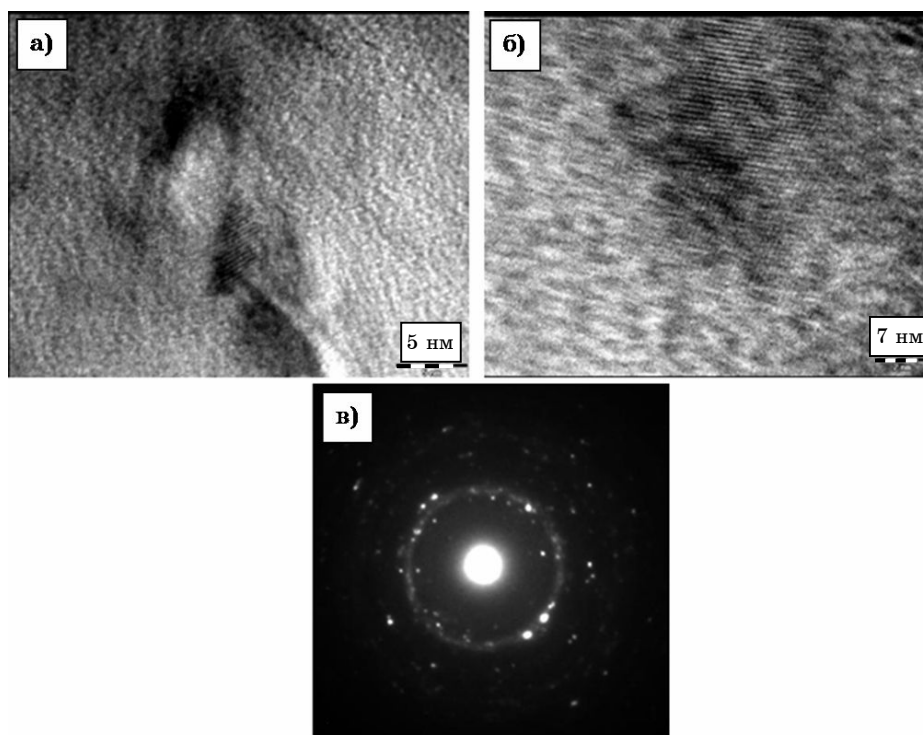


Рис. 12 - Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры порошкового покрытия ПГ-19Н-01, нанесенного плазменной струей на стальную подложку: участок с наличием нанобластей различной кристаллографической ориентации (а, б) и микроэлектронограмма участка, изображенного на рисунке а (в)

В середине покрытия при большом увеличении удается увидеть в матрице смесь различно ориентированных нанозерен (рис. 12 а, б), аналогичную структуре, представленной на рисунке 1 в. Однако границы

нанозерен не выражены, четко выраженной симметрии в расположении нанозерен с определенной ориентацией атомных плоскостей нет. Поэтому уверенно утверждать, что наблюдается упорядочение в микроструктуре, образованной смесью нанозерен, нельзя. Однако на электронограммах данных участков отчетливо видны точечные рефлексы, накладывающиеся на кольцевую электронограмму матрицы покрытия (рис. 12в). Размеры отдельных нанозерен составляют величины порядка $2 \div 3$ нм, но точечные рефлексы свидетельствуют о выстраивании микрообластей с одинаково ориентированной кристаллической решеткой. Тем не менее, границы этих образований не выражены.

Характерно для данных фольг также наличие протяженных дефектов микроструктуры (рис. 13).

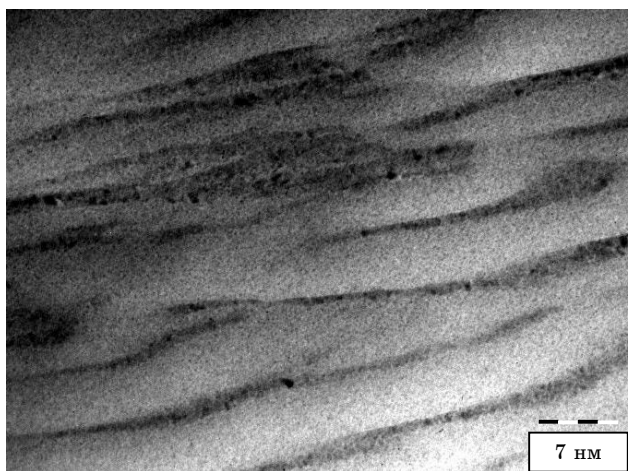


Рис. 13 - ПЭМ-изображение поверхности покрытия ПГ-19Н-01, нанесенного плазменной струей на стальную подложку

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Предполагаем, что структурно-фазовое строение покрытий на основе Ni-Cr, нанесенных плазменно-детонационным методом имеет общие особенности.

Во-первых, послойное строение. На примере анализа покрытия ПГ-19Н-01 достоверно установлено, что на его поверхности формируется интерметаллидная CrNi_3 -фаза с ГЦК решеткой. Характерно то, что соединения Cr формируются только в тонком поверхностном слое покрытия, что подтверждено различными методами анализа: ТЕМ, XRD, ESCA. Толщину слоя, содержащего соединения на основе Cr в данном эксперименте точно не определяли, но таких соединений не обнаружили ни на глубине около 75 мкм от поверхности, ни на глубине 150 мкм, в зоне соединения с подложкой. Полагаем, что определяющей причиной неоднородного фазообразования служит неоднородный температурный профиль, формирующийся по глубине образца при воздействии плазменной струи. По данным [14] растворимость Cr в Ni резко падает с увеличением температуры. В целом можно считать, что на свободной поверхности покрытий образуется тонкий слой, содержащий оксиды и карбиды, а также фазы с элементами покрытия, плохо растворимыми при высоких температурах.

Основной слой покрытия имеет достаточно однородное фазовое строение, в данном случае это γ -фаза, твердый раствор на основе никеля, а так же α -фаза на основе железа, очевидно проникающая со стороны подложки.

Во-вторых, для всех покрытий характерно повышение весовой доли железа в покрытии по сравнению с исходным составом. Так как железо может проникать только из подложки, то можно предполагать резкое увеличение коэффициентов диффузии, возможно, преобладающим становится механизм радиационно-стимулированной диффузии. Первоначально полагали возможным появление железа на поверхности в результате попадания при воздействии плазменной струи распыляемой подложки на поверхность наносимых частиц порошка. Образуется облако "пыли" атомов железа, которые после плазменного воздействия притягиваются обратно к электрически заряженной подложке. Предположение основывалось на том, что при воздействии плазменной струи происходит существенное распыление материала подложки [15]. Но тот факт, что в покрытии ПГ-19Н-01 α -фаза Fe обнаружена только со стороны покрытия, примыкающего к подложке, опровергает это предположение. С другой стороны, нельзя исключить возможность того, что за счет турбулентного движения жидкости в момент расплавления участка поверхности подложки и покрытия происходит перемешивание их компонентов.

Наблюдаемое изменение параметра решетки α -Fe (таблица 1) в покрытиях по сравнению с подложкой позволяет предположить возможность изменения параметра решетки за счет легирования атомами Cr (радиус атома 130 пм) с большим размером атома, чем Fe (126 пм) или Ni, с меньшим размером атома (124 пм). В работе [16] наблюдалось такое увеличение параметра при внедрении атома Cr в центр кубической ячейки Fe, т.е. при замещении центрального атома Fe атомом Cr. Наблюдаемое в нашем эксперименте образование соединения Fe_7Ni_3 с ОЦК решеткой в ПГ-19Н-01 после облучения с уменьшенным параметром решетки по сравнению с α -Fe, заставляет предположить, что оно идет по механизму замещения атомами Ni атомов Fe в решетке, но какие именно места в решетке Fe занимает Ni, в данном эксперименте не определяли. После облучения в этом покрытии появляются новые соединения на основе Cr, что так же говорит об уменьшении доли Ni в твердом растворе. Так же в покрытии ПГАН-33 параметр α -Fe уменьшился по сравнению с таковым до облучения. В покрытии ПГАН-33 не наблюдается выделения фаз с Cr, т.е. все атомы Cr находятся в связанном состоянии в твердом растворе. Отметим, что только ПГАН-33 не содержит Fe в составе порошка покрытия. Однако в покрытии ПГ-10Н-01 после облучения появляются соединения на основе Cr, но параметр решетки α -Fe увеличивается. Возможно решетка α -Fe с внедренными атомами Ni в этом покрытии испытывает растягивающие напряжения. Анализ фазового состава данных покрытий свидетельствует скорее об очень быстро идущей диффузии, чем о механическом перемешивании расплавленного покрытия и подложки. Полученные нами результаты находятся в согласии с данными, полученными авторами работы [17]. В работе [17] установлено, что облучение сильноточными электронными пучками приводит к существенным морфологическим, структурным и фазовым изменениям поверхностных слоев сплава WC-Co, вызывает усиленный массоперенос с коэффициентами диффузии, превышающими на $8 \div 9$

порядков коэффициенты радиационно-стимулированной диффузии при облучении материалов непрерывными потоками частиц средней плотности, к гомогенизации поверхности в результате оплавления и взаимного растворения фазовых составляющих, а также к образованию интерметаллидных соединений.

Необходимо отметить, что карбидная упрочняющая фаза в сплавах на основе Ni-Cr при температурах $700 \div 800$ °C коагулирует намного быстрее, чем интерметаллидная, что приводит к быстрому разупрочнению сплава [18]. Поэтому для работы в области высоких температур сплавы с интерметаллидным твердением предпочтительнее. Интерметаллидные соединения образуются в покрытиях ПГ-19Н-01 и ПГ-10Н-01 после электронного облучения, а в покрытии ПГ-19Н-01 непосредственно после плазменно-детонационного нанесения покрытия (таблица 1).

В-третьих, полагаем, что нанокристаллическое строение, обнаруженное в покрытии ПГ-19Н-01, характерно для всех покрытий, нанесенных методом плазменной детонации и частично характерно для примыкающего к покрытию слоя подложки. Одна из причин – высокая дефектность микроструктуры, обусловленная ударным воздействием плазменной струи на поверхность и резким градиентом температуры в покрытии, что может привести к возникновению сильной деформации в покрытии. В итоге для снятия механических напряжений в покрытии формируется субструктура из нанозерен различной кристаллографической ориентации с высокой и непрерывной разориентацией, что подтверждают характерные кольцевые электронограммы. При произвольной ориентации фольги в гониометре отсутствуют характерные для поликристаллов особенности дифракционного контраста, а именно – изменения его интенсивности на границах, необходимые для выявления границ зерен. Мы полагаем, что наблюдаем структуру, аналогичную фрагментированной, с разориентацией фрагментов – нанозерен, аналогичной наблюдаемой при полигонизации кристаллов. Подтверждением этого предположения для покрытий ПГАН-33 и ПГ-10Н-01 служит некоторое размытие пиков на их рентгенограммах.

Кольцевая картина микродифракции (рис. 11) свидетельствует так же о высоких значениях локальных внутренних напряжений. Возможно, при фрагментации уровень внутренних напряжений несколько снижается за счет их частичной релаксации. Уровень локальных внутренних напряжений в тонкой субструктуре можно оценить по формуле $\sigma \approx E\Delta h\chi$, где E – модуль Юнга, Δh – характерный размер области дислокационного заряда, χ – соответствующая компонента тензора кривизны кристаллографических плоскостей, параллельных электронному пучку [19]. Рассчитанный в работе [19] по этой формуле уровень напряжений для покрытия TiN/Si нанесенного на нержавеющую сталь 12X18H10T методом вакуумно-дугового распыления составил величину порядка $5 \div 9$ ГПа, как найденные в работах [20, 21] значения дальнедействующих напряжений сжатия для покрытий TiN, Ti-Si-N. В нашем эксперименте величину Δh можно принять равным размеру нанозерна ($\Delta h \approx 2 \div 3$ нм), значения компоненты χ тензора изгиба-кручения решетки в сечении нанозерна не определяли, но очевидно, что столь малое значение Δh обусловит существенное снижение уровня внутренних напряжений. Такие напряжения не могут быть измерены традиционными методиками рентгеноструктурного анализа, так как размер зоны когерентного рассеяния близок к меж-

атомному расстоянию. Следовательно, зоны высокой кривизны решетки не участвуют в формировании дифракционной картины, и методами рентгеноструктурного анализа можно измерить только внутренние напряжения менее дефектных областей микроструктуры материала.

Следует отметить наличие несколько повышенного диффузного фона в картине микродифракции (рис. 10), что свидетельствует о наличии аморфной составляющей. Однако рентгенограмма данного покрытия не имеет выраженного рентгеновского гало. Поэтому полагаем, что аморфизация части покрытия происходит в основном в фольге за счет длительного травления ионами Ar (12 часов, энергия пучка 5 кэВ).

За счет существенной толщины покрытия (150 мкм) отсутствует проблема сопряжения высокопрочной и хрупкой поверхностной пленки с основным объемом материала, обладающим более низкой прочностью и высокой пластичностью. Процесс деформации идет на одном структурном уровне по всему объему покрытия и переходного к подложке слоя. В основном структура покрытия ПГ-19Н-01 нанокристаллическая по всей его толщине с небольшой объемной долей (порядка 15 %) интерметаллидных микрокристаллитов CrNi_3 . Полагаем, что структурно-фазовое состояние покрытия определяют следующие факторы: деформационное воздействие плазменной струи, распределение температурного профиля в материале покрытия и неоднородная концентрация элементов в покрытии.

Очень важным является обнаруженное в покрытии ПГ-19Н-01 явление формирования в материале покрытия участков из нанозерен с различной кристаллографической ориентацией. На рис. 12а видно, что данная область сформировалась на дефекте, имеющем повышенную поверхностную энергию границы, что характерно для наблюдаемых участков с нанозернами. Предполагаем, что для возникновения областей из упорядоченных нанозерен в данном случае выгодно наличие дополнительной энергии дефектов, помимо выигрыша в свободной энергии за счет упорядочения атомов. Факт формирования наноструктуры в покрытиях, нанесенных плазменно-детонационным методом, является новым, хотя предположения об этом высказывались ранее. Наноструктуры устойчивы при комнатных температурах, наблюдаются в фольгах покрытий, нанесенных несколько месяцев и даже лет назад.

В процессе воздушного охлаждения покрытия, нанесенного методом плазменной детонации, происходит распад пересыщенного твердого раствора на основе Ni. Этот раствор имеет неоднородную концентрацию химических элементов, за счет неравномерного распределения частиц порошка покрытия. В процессе нанесения частицы порошка были расплавлены, а так же произошло перемещение атомов Fe из подложки к поверхности. Полагаем, что в процессе охлаждения сформировались микроскопические области γ -фазы с одинаковой ориентацией кристаллической решетки. Когерентная связь возникающих новых областей с упорядоченным расположением атомов и окружающими их объемами исходного неупорядоченного твердого раствора создает искажения в кристаллической решетке, что проявляется в повышении твердости. Подтверждением возникновения таких областей служит возникновение на кольцевой электронограмме покрытия точечных рефлексов (рис. 12в). Сформировавшиеся структуры устойчивы при комнатных температурах, снижения прочностных свойств не наблюдается.

Вызывало опасение формирование слоев, обогащенных Cr на поверхности покрытий из-за склонности Cr к образованию соединений с N. При этом происходит увеличение твердости поверхностного слоя, но одновременно уменьшается содержание Cr в покрытии, и в итоге ухудшается коррозионное сопротивление [22]. Однако таких фаз не обнаружено на поверхности покрытий, воздушное охлаждение для них допустимо. Образовавшиеся на поверхности покрытия ПГ-19Н-01 микрокристаллические интерметаллиды, напротив, улучшают его коррозионные и прочностные свойства.

Структурно-фазовое строение покрытий на основе Ni-Cr, нанесенных плазменно-детонационным методом и подвергнутых обработке электронным пучком, так же имеет общие особенности. Во-первых, типично для таких покрытий после оплавления электронным пучком сглаживание рельефа поверхности и формирование мелкозернистой структуры покрытия с микронными размерами зерен. Во-вторых, формирование многофазных плотных покрытий с интерметаллидными упрочняющими соединениями, оксидами и карбидами. В-третьих, высокая твердость, порядка 5 ГПа и хорошая стойкость к коррозии в морской воде.

5. ВЫВОДЫ

Методами ПЭМ обнаружено формирование в материале покрытия ПГ-19Н-01 до облучения нанокристаллической γ -фазы на основе Ni и микрокристаллической фазы CrNi_3 (размеры кристаллитов от 50 до 150 нм), протяженных дефектов микроструктуры, а так же участков из нанобластей (размеры нанозерен $2 \div 3$ нм) с различной кристаллографической ориентацией решетки. По микроэлектроннограммам определены параметры микро- и нанокристаллической фаз: $3,5235 \text{ \AA}$ ($a = 3,5520 \text{ \AA}$ по данным XRD) и $3,5303 \text{ \AA}$ ($a = 3,5250 \text{ \AA}$ по данным XRD) соответственно. Предполагается, что формируется наноструктура из кристаллографически разориентированных нанозерен для снятия механических напряжений в покрытии.

Достоверно установлено послойное строение покрытий, нанесенных методом плазменной детонации. На поверхности покрытий образуется тонкий слой (толщиной не более 50 мкм), содержащий оксиды, углерод или карбиды, а так же фазы с элементами покрытия, плохо растворимыми при высоких температурах (в данном случае такой элемент Cr). Основной слой покрытия имеет достаточно однородное фазовое строение, в данном случае это γ -фаза, твердый раствор на основе никеля, а также α -фаза на основе железа, очевидно проникающая со стороны подложки, при этом параметр α -фазы в покрытии меняется по сравнению с подложкой. Вероятно, проникновение железа в материал покрытия обусловлено радиационно-стимулированной диффузией.

После облучения в покрытиях формируется мелкозернистая микроструктура с высокой твердостью, порядка 5 ГПа, покрытия обладают хорошей адгезией к подложке и стойкостью к коррозии в морской воде: высокий потенциал коррозии у покрытия ПГ-19Н-01 $\varphi_{\text{корр}} = -0,49 \text{ В}$ и низкая скорость коррозии $i_{\text{корр}} = 2,2 \text{ мм/ч}$. Все покрытия становятся многофазными, с интерметаллидными упрочняющими соединениями, оксидами и карбидами. Улучшения свойств покрытий после обработки электронным пучком достигаются как за счет фазовых превращений, так

и за счет сглаживания шероховатостей поверхности покрытия при оплавлении. Описанная в данной работе технология нанесения покрытий и их модификации электронным облучением может быть рекомендована для получения коррозионно-стойких твердых покрытий.

Полученные результаты позволяют представить упрощенно модель строения покрытия ПГ-19Н-01 до облучения в виде двухслойного покрытия Cr-Ni, толщина слоя хрома оценена величиной порядка 50 мкм. Модель послужит основой расчета температурных профилей при электронном облучении. Сравнение расчетных температур и фазовых диаграмм Cr-Ni позволит делать предположения о фазовом составе покрытия в зависимости от выбора параметров электронного пучка при облучении.

NANOSTRUCTURE FORMATION IN THE NICKEL-CHROME COATING AFTER DUPLEX TREATMENT

*D.L. Alontseva*¹, *A.D. Pogrebnyak*^{2,3}, *N.V. Prohorenkova*¹, *M.V. Kaverin*³

¹ East-Kazakhstan State Technical University,
69, A.K. Protazanov St., 070004, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

² Sumy Institute for Surface Modification,
P.O. Box 163, 40030 Sumy, Ukraine
E-mail: alex@i.ua

³ Sumy State University,
2, Rimsky-Korsakov St., 40007 Sumy, Ukraine

New results of research of the structure and phase state and mechanical properties of the coatings made of industrial composite powders based on Ni-Cr are presented and analyzed. Coatings were deposited by the plasma detonation method on the stainless steel substrate, and then they were exposed to the electron irradiation or the plasma-jet melting. TEM metallography, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray spectral analysis, X-ray structural phase analysis, determination of the microhardness and the corrosion resistance are chosen as the main research methods. It is established experimentally that before irradiation PG-19N-01 coating consists of the nanocrystalline γ -phase based on Ni and the microcrystalline CrNi₃ phase. Regions of nanograins with various crystallographic lattice orientations are found in the nanocrystalline phase. The nanograin and microcrystallite sizes, the type and parameters of their lattices are defined. Deposition of the powder PG-10N-01, PG-19N-01 and PGAN-33 coatings by the plasma detonation method with the subsequent surface melting leads to the formation of multiphase dense coatings with the inter-metallic strengthening compounds, oxides and carbides. The irradiated coatings possess high microhardness, which is about 5 GPa, and corrosion resistance in sea-water.

Keywords: PLASMA JET, NANOCRYSTALLINE γ -PHASE, PROPERTIES AND STRUCTURE OF Ni-Cr, NANOGRAINS

ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРИ В НИКЕЛЬ-ХРОМОВИХ ПОКРИТТЯХ ПІСЛЯ ДУПЛЕКСНОЇ ОБРОБКИ

*Д.Л. Алонцева*¹, *О.Д. Погребняк*^{2,3}, *Н.В. Прохоренкова*¹, *М.В. Каверін*³

¹ Східно-Казахстанський державний технічний університет
ул. Протазанова 69, 070004 Усть-Каменогорськ, Казахстан

² Сумський інститут модифікації поверхні,
п/с 163, 40030, Суми, Україна
E-mail: alexp@i.ua

³ Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакого 2, 40007 Суми, Україна

Представлені і проаналізовані нові результати досліджень структурно-фазового стану і механічних властивостей покриттів з промислових композитних порошків на основі Ni-Cr. Покриття нанесені методом плазмової детонації на підкладку з неіржавіючої сталі, потім піддані електронному опроміненню або оплавленню плазмовим струменем. Основними методами дослідження вибрані: ПЕМ, металографія, скануюча електронна мікроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз, рентгеноструктурний фазовий аналіз, визначення мікротвердості і корозійної стійкості. Експериментально встановлено, що покриття ПГ-19Н-01 до опромінення складається з нанокристалічної γ -фази на основі Ni і мікро-кристалічної фази CrNi₃. У нанокристалічній фазі виявлені ділянки з нанозерен з різною кристаллографічною орієнтацією решітки. Визначені розміри нанозерен і мікротришлітків, тип і параметри решіток. Виявлено, що нанесення порошкових покриттів ПГ-10Н-01, ПГ-19Н-01 і ПГАН-33 плазмово-детонаційним методом з подальшим оплавленням поверхні наводить до формування багатозонних щільних покриттів з інтерметалідними зміцнюючими з'єднаннями, оксидами і карбідами. Опромінені покриття володіють високою мікротвердістю, порядку 5 ГПа, і стійкістю до корозії в морській воді.

Ключові слова: ПЛАЗМОВИЙ СТРУМЕНЬ, НАНОКРИСТАЛІЧНА γ -ФАЗА, НАНОЗЕРНА, ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРА Ni-Cr.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. J. Musil, *Surf. Coat. Tech.* **125**, 322 (2000).
2. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками (Ред. Дж. Поут, Г. Фоти, Д. Джекобсон) (Москва: Машиностроение: 1987).
3. E. Celik, I. Ozdemir, E. Avci, Y. Tsunekawa, *Surf. Coat. Tech.* **193** 297 (2005).
4. К.К. Кадыржанов, А.Д. Погребняк, *Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов* (Москва: Изд-во МГУ: 2005).
5. А.Д. Погребняк, М.К. Кылышканов, Д.Л. Алонцева, *Структура и свойства поверхностей материалов и композитных покрытий до и после воздействия концентрированными потоками энергии*. (Усть-Каменогорск: ВКГТУ: 2008).
6. A.D. Pogrebnyak, V.V. Vasilyuk, D.L. Alontseva, Yu.A. Kravchenko, Sh.M. Ruzimov, Yu.N. Tyurin, *Tech. Phys. Lett.* **30**, 164 (2004).
7. A.D. Pogrebnyak, Sh.M. Ruzimov, D.L. Alontseva, P. Zukowski, C. Karwat, C. Kozak, M. Kolasik, *Vacuum* **81**, 1243 (2007).
8. Ю.Ф. Иванов, Н.Н. Коваль, *Известия вузов. Физика* **51**, 60 (2008) (N.N. Koval', Yu.F. Ivanov, *Russ. Phys. J.* **51**, 505 (2008)).
9. P. Nash, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **7**, 466 (1986).
10. А.Д. Коротаев, В.Ю. Мошков, С.В. Овчинников, Ю.П. Пинжин, В.М. Савостиков, А.Н. Тюменцев, *Физическая мезомеханика* **8**, 103 (2005).
11. F. Vaz, L. Rebouta, Ph. Goudeau, J.P. Riviere, E. Schaffer, G. Kleer, M. Bodmann, *Thin Solid Films* **402**, 195 (2002).
12. V.I. Boiko, A.N. Valyaev, A.D. Pogrebnyak, *Phys.-Usp.* **42**, 1139 (1999).
13. A.D. Pogrebnyak, *phys. status solidi* **A86**, 191 (1984).

14. A.D. Pogrebnyak, G.E. Remnnev, I.B. Kurakin, A.E. Ligachiov, *Nucl. Instrum. Meth. B* **36**, 286 (1989).
15. A.D. Pogrebnyak, I.F. Isakov, M.S. Opekunov Sh.M. Ruzimov, A.E. Ligachev, A.V. Nesmelov, I.B. Kurakin, *Phys. Lett. A* **123**, 410 (1987).
16. A.D. Pogrebnyak, *phys. status solidi* **117**, 17 (1990).
17. A.D. Pogrebnyak, Yu.N. Tyurin, *Phys.-Usp.* **48**, 487 (2005).
18. A.D. Pogrebnyak, N.I. Shumakova, *Surf. Coat. Tech.* **122**, 183 (1999).
19. A.D. Pogrebnyak, A.P. Shpak, V.M. Beresnev, N.A. Azarenkov, *Phys.-Usp.* **52**, 29 (2009).
20. A.D. Pogrebnyak, O.G. Bakharev, V.V. Sushko, S. Bratushka, A.D. Mikhailiov, Yu.F. Ivanov, A.B. Markov, D.I. Proskurovskiy, V.P. Rotstein and A.N. Valyaev, *Surf. Coat. Tech.* **99**, 98 (1998).
21. A.D. Pogrebnyak, S.M. Duvanov, A.D. Mikhailiov, V.I. Lavrentiev, V.V. Stayko, A.V. Markov, Yu.F. Ivanov, V.P. Rotstein and D.I. Proskurovsky, *Surf. Coat. Tech.* **89**, 90 (1997).
22. А.Д. Погребняк, М.В. Ильяшенко, М.В. Каверин, и др. *Ж. нано-электрон. физ.* **1** №4, 66 (2009).